

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-60165

(43)公開日 平成10年(1998)3月3日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/15	K E T		C 0 8 K 5/15	K E T
C 0 7 D 493/04	1 0 6		C 0 7 D 493/04	1 0 6 B
C 0 8 K 5/06	K E M		C 0 8 K 5/06	K E M
5/10	K E Q		5/10	K E Q
5/16	K E U		5/16	K E U
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-231393

(22)出願日 平成8年(1996)8月12日

(71)出願人 000191250

新日本理化株式会社

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

(72)発明者 池田 直紀

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

(72)発明者 石川 雅英

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

(72)発明者 水谷 利洋

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジベンジリデンソルビトール系組成物及びそれを含むポリオレフィン系樹脂組成物

(57)【要約】

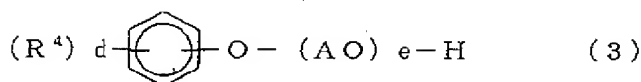
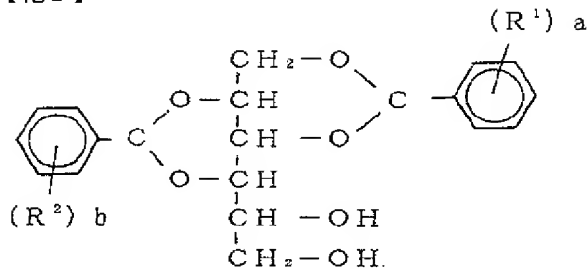
【目的】 安定性の問題点を解消したD B S類、更に透明性に優れかつ成形加工時並びに最終成形品中の臭気大幅に抑制された新規有用なポリオレフィン系樹脂組成物を提案する。

【構成】 ジベンジリデンソルビトール(D B S)100重量部に対して、アミノ酸及びそれからなるペプチドのアルカリ金属塩(化合物A)0.01~50重量部及びアルコール性水酸基を含む化合物(脂肪族アルコール及びそのアルキレンオキシド付加物、フェノール類のアルキレンオキシド付加物、多価アルコールの部分エステル及びそのアルキレンオキシド付加物、水添ヒマシ油及びそのアルキレンオキシド付加物、ヒドロキシアルキルアミン、ヒドロキシアルキルアミド)1~100重量部を添加して組成物を形成する。かくして得られるD B S系組成物は、ポリオレフィン系樹脂用核剤として有用であり、当該核剤組成物を適用することにより所定の特性を備えたポリオレフィン系樹脂組成物を形成する。

【特許請求の範囲】

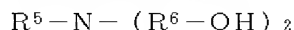
【請求項1】 一般式(1)で表されるジベンジリデンソルビトール100重量部に対して、下記①から選ばれた1種若しくは2種以上の化合物(化合物A)0.01～50重量部及び下記②～⑥から選ばれた1種若しくは2種以上の少なくとも1つ以上のアルコール性水酸基を含む化合物(化合物B)1～100重量部を添加してなることを特徴とするジベンジリデンソルビトール系組成物。

【化1】

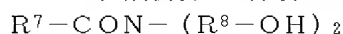


[式中、R⁴は炭素数1～18の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数2～18の直鎖状或いは分岐鎖状のアルケニル基を表す。AOは炭素数2又は3のオキシアルキレンを表す。dは0～3の整数を表す。eは1～40の整数を表す。]

④多価アルコールの部分エステル及びそのアルキレンオキ

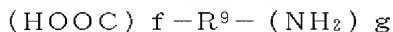


[式中、R⁵は炭素数4～22のアルキル基又はアルケニル基を表す。R⁶は炭素数2～4の直鎖状或いは分岐



[式中、R⁷、R⁸は夫々一般式(2)のR⁵、R⁶と同義である。]

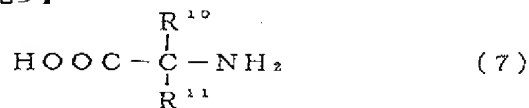
【請求項2】 アミノ酸が、一般式(6)で表されるア



[式中、R⁹は炭素数1～25の直鎖状或いは分岐鎖状の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族アミノ酸残基又は芳香族アミノ酸残基を表す。f、gは夫々1～5の整数を示す。但し、6≧f+g≧2である。]

【請求項3】 アミノ酸が、一般式(7)で表されるα-アミノ酸である請求項1に記載のジベンジリデンソルビトール系組成物。

【化3】



[式中、R¹⁰、R¹¹は同一又は異なって、水素原子、炭素数1～8の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基若しくは

* [式中、R¹、R²は同一又は異なって、炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。

a、bは夫々0～3の整数を表す。]

①アミノ酸及びそれからなるペプチドのアルカリ金属塩

②一般式(2)で表されるアルコール及びそのアルキレンオキシド付加物



[式中、R³は炭素数4～32の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基を表す。AOは炭素数2又は3のオキシアルキレンを表す。cは0～40の整数を表す。]

③一般式(3)で表されるフェノール類のアルキレンオキシド付加物

【化2】

※キシド付加物

⑤水添ヒマシ油及びそのアルキレンオキシド付加物

⑥一般式(4)で表されるヒドロキシアルキルアミン及び/又は一般式(5)で表されるヒドロキシアルキルアミド



★鎖状のアルキレン基を表す。]



☆ミノ酸であり、かつ式中のカルボキシル基の少なくとも1つがアルカリ金属塩である請求項1に記載のジベンジリデンソルビトール系組成物。



◆はアルケニル基、フェニルアルキル基又はC、N、S原子からなる複素環を含む置換基を表す。但し、R¹⁰、R¹¹中には更に1個又は2個以上のカルボキシル基及び/又はアミノ基が含まれていてもよい。]

40 【請求項4】 アルカリ金属が、ナトリウム又はカリウムである請求項1に記載のジベンジリデンソルビトール系組成物。

【請求項5】 多価アルコールの部分エステルが、1、2位又は1、3位に少なくとも2つのアルコール性水酸基を有する化合物である請求項1に記載のジベンジリデンソルビトール系組成物。

【請求項6】 化合物Aに対する化合物Bの重量比率が、0.05～50である請求項1～5のいずれかの請求項に記載のベンジリデンソルビトール系組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかの請求項に記載

のジベンジリデンソルビトール系組成物からなるポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項8】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、請求項1～6のいずれかの請求項に記載のジベンジリデンソルビトール系組成物0.05～3重量部を含有してなるポリオレフィン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジベンジリデンソルビトール（以下「DBS」と略記する。）系組成物及び当該DBS系組成物を含有する透明性に優れ、且つ熱成形加工時の臭気の発生を抑制されたポリオレフィン系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、特定の構造を有するアミノ酸化合物のアルカリ金属塩及び少なくとも1つ以上のアルコール性水酸基を有する化合物を同時に配合することにより、DBS類の熱安定性を改善し、DBS類を核剤として配合した樹脂組成物の熱成形加工時並びに最終成形品中の臭気が大幅に改善された透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】DBS類は、ポリオレフィン系樹脂、特にポリエチレン、ポリプロピレン又はそれらを主成分とするコポリマーの核剤として有用な化合物である。特に透明性を向上させる効果に優れ、透明性が要求される各種容器等の成形分野の樹脂添加剤として広く用いられている。

【0003】しかし、DBS類はその安定性に問題があり、熱成形加工時にベンズアルデヒド類が遊離し、加工時に臭気が発生するだけでなく、最終成形品中にもアルデヒド臭が残存し、食品容器等の分野における需要の伸びを大きく阻害している。

【0004】これまでも上記問題点の改善のために様々な提案がなされている。例えば、ヒドロキシルアミン或いはフェニルヒドラジン類による処理（特開昭60-32791号、特開昭60-42385号）、非芳香族有機アミンの添加（特開昭62-4289号）、脂肪族金属塩及び乳酸金属塩等による表面処理（特開昭62-50355号）、脂肪族アミンの配合（特開平2-196841号）、ソルビン酸及び／又はソルビン酸カリウムの添加（特開平5-202055号）等の方法が知られているが、いずれの方法も臭気改善効果が不十分であり、未だ上記問題点の解決には至っていないのが現状である。

【0005】本発明者らは、先に特願平8-120895号で特定の構造を有するアミノ酸化合物のアルカリ金属塩を添加することによりDBS類の安定性が改善され、それを含むポリオレフィン樹脂の臭気が大幅に抑制されることを示した。又、特願平8-122724号においても特定の構造を有するポリオール化合物を添加することにより同様の効果が得られることを示した。

【0006】しかし、実際にポリオレフィン樹脂に練り込んだ際の臭気に関しては更に厳しい条件下でより一層の臭気の抑制が要求されている。上記化合物の添加だけではその様な厳しい条件下での臭気改善効果は必ずしも十分であるとは言えないのが現状であり、更なる改善が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の安定性の問題点を解消したDBS類、更に透明性に優れかつ成形加工時並びに最終成形品中の臭気が大幅に抑制された新規有用なポリオレフィン系樹脂組成物を提案することを目的とする。

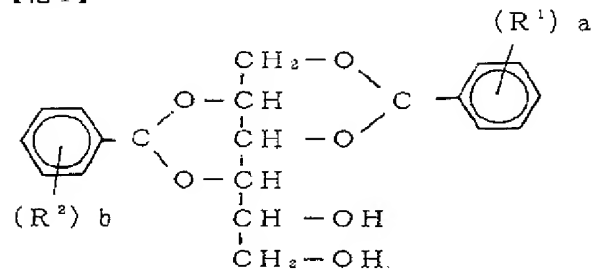
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現状に鑑み、上記問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、DBS類に対し、所定量のアミノ酸化合物のアルカリ金属塩と少なくとも1つ以上のアルコール性水酸基を含む化合物を同時に添加することにより各々の化合物を単独で添加した時には予測もできなかった効果が得られることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明に係るDBS系組成物は、一般式（1）で表されるDBS類100重量部に対して、下記①から選ばれた1種若しくは2種以上の化合物（以下「化合物A」と略記する。）0.01～50重量部及び下記②～⑥から選ばれた1種若しくは2種以上の少なくとも1つのアルコール性水酸基を含む化合物（以下「化合物B」と略記する。）1～100重量部を添加してなることを特徴とし、更に本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、化合物A及び化合物Bを所定比率で添加することにより安定化されたDBS系組成物を配合してなることを特徴とする。

【0010】

【化4】



〔式中、R¹、R²は同一又は異なって、炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。a、bは夫々0～3の整数を表す。〕

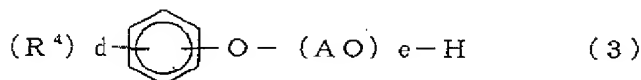
【0011】①アミノ酸及びそれからなるペプチドのアルカリ金属塩

【0012】②一般式（2）で表されるアルコール及びそのアルキレンオキシド付加物

R³-O-(AO)^c-H (2)

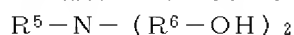
[式中、R³は炭素数4～32の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基を表す。AOは炭素数2又は3のオキシアルキレンを表す。cは0～40の整数を表す。]

*



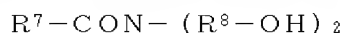
[式中、R⁴は炭素数1～18の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数2～18の直鎖状或いは分岐鎖状のアルケニル基を表す。AOは炭素数2又は3のオキシアルキレンを表す。dは0～3の整数を表す。eは1～40の整数を表す。]

【0014】④多価アルコールの部分エステル及びその※



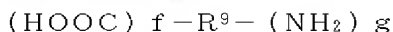
[式中、R⁵は炭素数4～22のアルキル基又はアルケニル基を表す。R⁶は炭素数2～4の直鎖状或いは分岐

★鎖状のアルキレン基を表す。]



[式中、R⁷、R⁸は夫々一般式(2)のR⁵、R⁶と同義である。]

【0018】本発明に係るアミノ酸とは、分子内にカルボキシル基とアミノ基を同時に有する化合物を広く総称するものであり、タンパク質を構成するα-アミノ酸(アミノ基とカルボキシル基が同一炭素原子に結合しているもの)を筆頭に一般に極めて安全性に優れているこ☆



[式中、R⁹は炭素数1～25の直鎖状或いは分岐鎖状の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族アミノ酸残基又は芳香族アミノ酸残基を表す。f、gは夫々1～5の整数を示す。但し、6≧f+g≧2である。]

【0021】脂肪族アミノ酸として、より具体的にはグリシン、アラニン、β-アラニン、フェニルアラニン、α-アミノアクリル酸、α-アミノ酪酸、β-アミノ酪酸、γ-アミノ酪酸、アロイソロイシン、γ-アミノ-α-メチレン酪酸、α-アミノイソ酪酸、β-アミノイソ酪酸、ノルバリン、δ-アミノ-n-吉草酸、β-アミノクロトン酸、イソロイシン、バリン、2-アミノ-4-ペンテノイック酸、ノルロイシン、6-アミノカプロン酸、ロイシン、7-アミノヘプタン酸、α-アミノ-n-カプリル酸、8-アミノカプリル酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、サルコシン、プロリン、アミノマロン酸、2-アミノアジピン酸、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、シスチン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)シスチン、2,4-ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、δ-ヒドロキシリシ

*【0013】③一般式(3)で表されるフェノール類のアルキレンオキシド付加物

【化5】

※アルキレンオキシド付加物

【0015】⑤水添ヒマシ油及びそのアルキレンオキシド付加物

【0016】⑥一般式(4)で表されるヒドロキシアルキルアミン及び/又は一般式(5)で表されるヒドロキシアルキルアミド

(4)

★鎖状のアルキレン基を表す。]

【0017】

(5)

☆とが知られているものであり、夫々単独で又は2種以上を適宜組み合わせる適用される。

【0019】アミノ酸としては、一般式(6)で表される脂肪族アミノ酸、脂環式アミノ酸及び芳香族アミノ酸が推奨される。

【0020】

(6)

◆ン、ホモセリン、メチニオン、4-ヒドロキシプロリン、エルゴチオネイン、システイン、システイン酸、β-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-アラニン、チロシン等のD体、L体、DL体が例示される。

30 【0022】脂環族アミノ酸として、より具体的には1-アミノシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノシクロヘキサンカルボン酸、3-アミノシクロヘキサンカルボン酸、4-アミノシクロヘキサンカルボン酸、p-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-2-ノルボルナンカルボン酸、3,5-ジアミノシクロヘキサンカルボン酸、1-アミノ-1,3-シクロヘキサンジカルボン酸等が例示される。

40 【0023】芳香族アミノ酸として、より具体的にはα-アミノフェニル酢酸、α-アミノ-β-フェニルプロピオン酸、2-アミノ-2-フェニルプロピオン酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、α-アミノ桂皮酸、2-アミノ-4-フェニル酪酸、4-アミノ-3-フェニル酪酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-6-メチル安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-5-メチル安息香酸、4-アミノ-2-メチル安息香酸、4-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メトキシ安息香酸、3-アミノ-4-メトキシ安息香酸、4-アミノ-2-メトキシ安息香酸、4

ーアミノ-3-メトキシ安息香酸、2-アミノ-4, 5-ジメトキシ安息香酸、o-アミノフェニル酢酸、m-アミノフェニル酢酸、p-アミノフェニル酢酸、4-(4-アミノフェニル)酪酸、4-アミノメチル安息香酸、4-アミノメチルフェニル酢酸、o-アミノ桂皮酸、m-アミノ桂皮酸、p-アミノ桂皮酸、p-アミノ馬尿酸、2-アミノ-1-ナフトエ酸、3-アミノ-1-ナフトエ酸、4-アミノ-1-ナフトエ酸、5-アミノ-1-ナフトエ酸、6-アミノ-1-ナフトエ酸、7-アミノ-1-ナフトエ酸、8-アミノ-1-ナフトエ酸、1-アミノ-2-ナフトエ酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、4-アミノ-2-ナフトエ酸、5-アミノ-2-ナフトエ酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸、7-アミノ-2-ナフトエ酸、8-アミノ-2-ナフトエ酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン等が例示される。

【0024】上記アミノ酸の中でも好ましい化合物としては、グリシン、アラニン、β-アラニン、フェニルアラニン、α-アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、サルコシン、プロリン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、シスチン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)システイン、2, 4-ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、δ-ヒドロキシリシン、ホモセリン、メチオニン、4-ヒドロキシプロリン、エルゴチオネイン、システイン、システイン酸、β-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-アラニン、チロシン等のD体、L体、DL体が挙げられる。

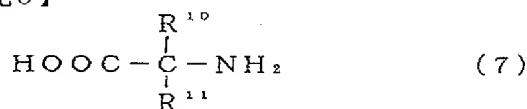
【0025】更に、上記アミノ酸の中でもグリシン、アラニン、β-アラニン、フェニルアラニン、α-アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)システイン、2, 4-ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、δ-ヒドロキシリシン、ホモセリン、メチオニン、システイン、システイン酸、β-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-アラニン、チロシン等のD体、L体、DL体が推奨され、特にグリシン、アラニン、β-アラニン、フェニルアラニン、α-アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン、グルタミン酸、2, 4-ジアミノ酪酸、カナバ

ニン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、メチオニン夫々のD体、L体、DL体が好ましい。

【0026】更に好ましいアミノ酸としては、一般式(7)で表されるα-アミノ酸が挙げられる。

【0027】

【化6】



[式中、R¹⁰、R¹¹は同一又は異なって、水素原子、炭素数1~8の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基若しくはアルケニル基、フェニルアルキル基又はC、N、S原子からなる複素環を含む置換基を表す。但し、R¹⁰、R¹¹中には更に1個又は2個以上のカルボキシル基及び/又はアミノ基が含まれていてもよい。]

【0028】当該α-アミノ酸としては、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、α-アミノ酪酸、ノルバリン、イソロイシン、バリン、ノルロイシン、ロイシン、サルコシン、プロリン、アルギニン、アスパラギン酸、アスパラギン、シスチン、エチオニン、シスタチオニン、ランチオニン、グルタミン、グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)システイン、2, 4-ジアミノ酪酸、カナバニン、キヌレニン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン、リシン、オルニチン、クレアチン、シトルリン、アザセリン、アロトレオニン、トレオニン、δ-ヒドロキシリシン、ホモセリン、メチオニン、4-ヒドロキシプロリン、エルゴチオネイン、システイン、システイン酸、β-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-アラニン、チロシン等のD体、L体、DL体が例示される。

【0029】α-アミノ酸の中でも、更に安全性の面から、食品添加物として広く用いられているL-アラニン、L-フェニルアラニン、L-アルギニン、L-アスパラギン酸、L-システイン、L-シスチン、L-グルタミン酸、グリシン、L-ヒスチジン、L-イソロイシン、L-ロイシン、L-リシン、DL-メチオニン、L-メチオニン、L-プロリン、L-セリン、L-トレオニン、L-トリプトファン、L-チロシン、L-バリン等が推奨され、特にL-アラニン、L-フェニルアラニン、L-アルギニン、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、グリシン、L-ヒスチジン、L-イソロイシン、L-ロイシン、L-リシン、L-トリプトファン、L-チロシン、L-バリン等が最も推奨される。

【0030】本発明に係るペプチドとは、2個以上のアミノ酸がペプチド結合(アミノ酸どうしが一つのカルボキシル基と他のアミノ基とから脱水縮合してつくる酸アミド結合)によって結合したものであり、タンパク質の

構成要素であり一般に極めて安全性に優れていることが知られているおり、夫々単独で又は2種以上を適宜組み合わせる。

【0031】本発明に係るペプチドは、先に例示した同一又は異なった2〜4個のアミノ酸のペプチド結合によって得られる化合物であり、ジペプチド、トリペプチド、テトラペプチド、更にポリペプチド及びそのエステルが例示され、例えば、アスパルテーム、グリシルアラニン、グリシル- α -アミノ酪酸、グリシルアスパラギン、グリシルグルタミン、グリシルグリシン、グリシルグリシルグリシン、グリシルロイシン、グリシルノルロイシン、グリシルノルバリン、グリシル- α -フェニルアラニン、グリシルサルコシン、グリシルトリプトファン、アラニルアラニン、アラニルグルタミン、アラニルグリシン、アラニルグリシルグリシン、 β -アラニルヒスチジン、アラニルフェニルアラニン、アラニルチロシン、グリシンアンヒドリド等のD体、L体、DL体等が挙げられる。

【0032】上記ペプチドの中でも、入手の容易さから、アスパルテーム、グリシルグリシン、グリシルグリシルグリシン、グリシルグリシルグリシルグリシン、グリシルヒスチジン等が特に推奨される。

【0033】本発明に係るアルカリ金属とは、周期表第I族に属する6元素を指し、中でもナトリウム、カリウムが最も好ましい。

【0034】一般式(2)で表されるアルコールとして、より具体的にはブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、ヘネイコシルアルコール、ドコシルアルコール、椰子アルコール、パーム油アルコール、パーム核油アルコール、牛脂アルコール、米ぬかろう、カルナバろう、キャンデリラろう、ミツロウを鹸化分解して得られるアルコール、オレイルアルコール、リノールアルコール、リノレイルアルコール、魚油を鹸化分解して得られる脂肪酸還元アルコール等の不飽和アルコール若しくはそれらの幾何異性体が例示される。

【0035】アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びそれらの共付加物が挙げられ、当該付加モル数は1〜40である。

【0036】上記のアルコールとそのアルキレンオキシド付加物の中でも、炭素数8〜18のアルコールのエチレンオキシド2〜20モル付加物が金型汚れ等の操作性の点からより好ましい。

【0037】一般式(3)で表されるフェノール類のアルキレンオキシド付加物として、より具体的には、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、エチルフェノール、プロピル、ブチルフェノール、ペンチルフェノール、ヘキシルフェノール、ヘプチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、デシルフェノール、ウンデシルフェノール、ドデシルフェノール、トリデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ペンタデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、ヘプタデシルフェノール、オクタデシルフェノール等のフェノール類のアルキレンオキシド1〜40モル付加物が例示される。

【0038】当該アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びそれらの共付加物が挙げられる。

【0039】上記フェノール類のアルキレンオキシド付加物の中でも、炭素数6〜18のフェノール類のエチレンオキシド2〜20モル付加物が入手の容易さの点から推奨される。

【0040】本発明に係る多価アルコールの部分エステルとは、分子内に2個以上のアルコール性水酸基を有する多価アルコールと炭素数2〜36の脂肪族モノカルボン酸又は炭素数6〜24の芳香族モノカルボン酸よりなる群より選ばれる1種若しくは2種以上のカルボン酸との部分エステルをいう。

【0041】当該部分エステルに付加するアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びそれらの共付加物が挙げられ、当該付加モル数は1〜40である。

【0042】多価アルコールに対するカルボン酸のモル数は、生成するエステル化合物が1, 2位又は1, 3位に少なくとも2つのアルコール性水酸基を残存するように設定されることが好ましい。

【0043】多価アルコールとして、より具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体の鹸化物等が例示される。

【0044】脂肪族モノカルボン酸として、より具体的には酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、ヘネイコサン酸、ドコサン酸、椰子油脂肪酸、パーム油脂肪酸、パーム核油

脂肪酸、牛脂脂肪酸、米ぬかろう、カルナバろう、キャンデリラろう、ミツろうを鹼化分解して得られる炭素数22～36のカルボン酸等の飽和カルボン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、魚油を鹼化分解して得られる脂肪酸等の不飽和脂肪酸及びそれらの幾何異性体が例示される。

【0045】芳香族モノカルボン酸として、より具体的には安息香酸、炭素数1～18のアルキル置換安息香酸等が例示される。

【0046】上記多価アルコールの部分エステルの中でも好ましい化合物としては、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、グリセリン、ポリオキシエチレングリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ポリオキシエチレンソルビタンと脂肪族モノカルボン酸のエステル及びそのエチレンオキシド10～30モル付加物が挙げられる。

【0047】上記多価アルコールの部分エステルの中でも特に好ましい化合物としては、グリセリン、トリメチロールプロパンと炭素数8～22の脂肪族モノカルボン酸のモノエステル、ペンタエリスリトールと炭素数8～18の脂肪族モノカルボン酸のモノ、ジエステルが挙げられ、なかでもグリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネート、トリメチロールプロパンモノステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート等が最も推奨される。

【0048】本発明における水添ヒマシ油とそのアルキレンオキシド付加物とは、12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリドを含有するエステル及びそのアルキレンオキシド付加物である。

【0049】水添ヒマシ油に付加するアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びそれらの共付加物が挙げられ、当該付加モル数としては1～200モルが例示できる。

【0050】一般式(4)で表されるヒドロキシアルキルアミンとして、より具体的にはカプロイルジエタノールアミン、カプリルジエタノールアミン、ラウリルジエタノールアミン、ミリスチルジエタノールアミン、パルミチルジエタノールアミン、ステアリルジエタノールアミン、エイコシルジエタノールアミン、ドコシルジエタノールアミン、オレイルジエタノールアミン、リノレイルジエタノールアミン、椰子アルキルジエタノールアミン、パームアルキルジエタノールアミン、パーム核アルキルジエタノールアミン、牛脂アルキルジエタノールアミン、ラウリルジプロパノールアミン、ミリスチルジプロパノールアミン、パルミチルジプロパノールアミン、ステアリルジプロパノールアミン、オレイルジプロ

パノールアミン等が例示され、なかでもステアリルジエタノールアミンが最も好ましい。

【0051】一般式(5)で表されるヒドロキシアルキルアミドとして、より具体的にはカプリル酸ジエタノールアミド、ペラルゴン酸ジエタノールアミド、カプリン酸ジエタノールアミド、ウンデカン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、トリデカン酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ペンタデカン酸ジエタノールアミド、パルミチン酸ジエタノールアミド、ヘプタデカン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、ノナデカン酸ジエタノールアミド、エイコサン酸ジエタノールアミド、ヘネイコサン酸ジエタノールアミド、ドコサン酸ジエタノールアミド、椰子油脂肪酸ジエタノールアミド、パーム油脂肪酸ジエタノールアミド、パーム核油脂肪酸ジエタノールアミド、牛脂脂肪酸ジエタノールアミド等の飽和カルボン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、リノール酸ジエタノールアミド、リノレイン酸ジエタノールアミド、魚油を鹼化分解して得られる脂肪酸のジエタノールアミド等の不飽和脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジプロパノールアミド、ミリスチン酸ジプロパノールアミド、パルミチン酸ジプロパノールアミド、ステアリン酸ジプロパノールアミド、オレイン酸ジプロパノールアミド及びそれらの幾何異性体等が例示され、なかでもステアリルジエタノールアミドが最も好ましい。

【0052】一般式(1)で表されるDBS類としては、1,3:2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3:2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(2,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール等の同種のベンジリデン基を有する化合物、1,3-ベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-(2,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-(2,4-ジメチルベンジリデン)-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-(3,4-ジメチルベンジリデン)-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチル-ベンジリデン-2,4-p

13

ーエチルベンジリデンソルビトール、1, 3-*p*-エチルーベンジリデン-2, 4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3-*p*-メチルーベンジリデン-2, 4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-*p*-クロルーベンジリデン-2, 4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール等の異種のベンジリデン基を有する化合物等が例示され、夫々単独で又は2種以上を適宜組み合わせ適用される。

【0053】本発明に係る化合物Aの添加量は、DBS類100重量部に対して、0.01~50重量部、好ましくは0.1~20重量部、更に好ましくは0.5~10重量部の範囲であることが望ましい。0.01重量部未満の場合には、所定の効果が得られにくく、50重量部以上添加した場合には安定化の効果はあるものの、樹脂添加剤として使用した場合に成形物における添加剤のブリードや透明性の低下等を起こし、いずれの場合も好ましくない。

【0054】本発明に係る化合物Bの添加量は、DBS類100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは1~50重量部、更に好ましくは5~20重量部の範囲であることが望ましい。1重量部未満の場合には、所定の効果が得られにくく、100重量部以上添加した場合には安定化の効果はあるものの、樹脂添加剤として使用した場合に成形物における添加剤のブリードや透明性の低下等を起こし、いずれの場合も好ましくない。

【0055】化合物Aと化合物Bの比率（化合物B／化合物A）は、0.05~50の範囲であることが好ましく、特に0.2~20であることが推奨される。0.05未満では所定の併用効果が認められにくく、50を越える場合には、化合物Bがブリードする傾向にあって好ましくない。

【0056】本発明に係る化合物A及び化合物Bの添加方法としては、特に限定されるものではないが、ソルビトールとベンズアルデヒド類よりDBS類を製造する過程で添加する方法、DBS類に種々のミキサーを用いて粉末混合する方法、メタノール、エタノール等のアルコール類や水等を溶媒としたDBS類のスラリー中にそのまま或いはそれらを溶媒に溶かした溶液を添加して混合し、その後溶媒を留去する方法等が挙げられる。

【0057】化合物BとDBS類は、均一に混合されていても良く、DBS類の表面上を特定ポリオールで皮膜を形成した状態であってもよい。特に、DBS表面を皮膜で被覆した形態のものは、製品の流動性向上、粉塵防止、成形時の昇華抑制に効果があり好ましい。

【0058】かくして得られた化合物A及び化合物Bを含むDBS類は、加熱時のアルデヒド類の発生量や不均化による純度低下が極めて少なく、従って核剤等の樹脂添加剤として用いた場合に熱履歴による臭気の発生、性能低下の極めて少ない、新規有用な安定化されたDBS類である。

14

【0059】本発明に係る安定化されたDBS類のポリオレフィン系樹脂に対する配合量は、所定の効果が得られる限り特に限定されるものではなく、適宜選択することができるが、通常、樹脂100重量部に当たり0.05~3重量部程度、好ましくは0.07~1重量部程度配合される。これらの範囲内で配合することにより充分に本発明の効果を得ることができる。

【0060】DBS類の添加方法としては、一段添加法が好ましいが、例えば、2~15%程度の高濃度マスターバッチの形態による二段法を採用しても何ら差し支えない。

【0061】本発明に係るポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及びポリブテン系樹脂が例示され、より具体的には、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン、エチレン含量50重量%以上のエチレンコポリマー、プロピレンホモポリマー、プロピレン50重量%以上のプロピレンコポリマー、ブテンホモポリマー、ブテン含量50重量%以上のブテンコポリマー、メチルペンテンホモポリマー、メチルペンテン含量50重量%以上のメチルペンテンコポリマー、ポリブタジエン等が例示される。

【0062】上記コポリマーはランダムコポリマーであってもよく、ブロックコポリマーであってもよい。これらの樹脂の立体規則性は、アイソタクチックでもシンジオタクチックでもよい。

【0063】上記コポリマーを構成し得るコポリマーとして、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン等の α -オレフィン、1, 4-エンドメチレンシクロヘキセン等のビシクロ型モノマー、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸エステル、酢酸ビニル等が例示できる。

【0064】かかる重合体を製造するために適用される触媒としては、一般に使用されているチーグラ-ナッタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物（例えば、三塩化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物）を塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に担持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物（トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等）とを組み合わせる触媒系やメタロセン触媒も使用できる。

【0065】本発明に係るポリオレフィン系樹脂の推奨されるメルトフローレート（以下「MFR」と略記する。JIS K 7210-1976）は、その適用する成形方法により適宜選択されるが、通常、0.01~200g/10分、好ましくは0.05~100g/10分である。

50 【発明の実施の形態】

【0066】本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知のポリオレフィン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【0067】かかるポリオレフィン用改質剤としては、例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧」（1990年10月）に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤（金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、燐化合物、硫黄化合物等）、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等）、酸化防止剤（フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオウ系化合物等）、界面活性剤、滑剤（パラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8～22の高級脂肪酸、炭素数8～22の高級脂肪酸金属（Al、Ca、Mg、Zn）塩、炭素数8～22の高級脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4～22の高級脂肪酸と炭素数4～18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8～22の高級脂肪酸アמיד、シリコン油、ロジン誘導体等）、充填剤（タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等）、発泡剤、発砲助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤（ジアルキルフタレート、ジアルキルヘキサヒドロフタレート等）、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤、有機無機の顔料、加工助剤、他の核剤等の各種添加剤が例示される。

【0068】かくして得られる本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、熱成形加工時の臭気の発生並びに最終成形品中の臭気が抑制され、かつ透明性等の性能の優れた新規有用なポリオレフィン系樹脂組成物である。

【0069】又、本発明に係る樹脂組成物を成形するに際しては、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧空成形、回転成形、フィルム成形等の従来公知の成形方法のいずれをも採用できる。

【0070】本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、従来、DBS類を核剤として配合してなるポリオレフィン系樹脂組成物が用いられてきたと同様の分野において適用され、より具体的には、熱や放射線等により滅菌されるディスポーザブル注射器、輸液・輸血セット、採血器具等の医療用器具類；放射線等により滅菌される食品・植物等の包装物；衣料ケースや衣料保存用コンテナ等の各種ケース類；食品を熱充填するためのカップ、レトルト食品の包装容器；電子レンジ用容器；ジュース、茶等の飲料用、化粧品用、医薬品用、シャンプー用等の缶、ビン等の容器；味噌、醤油等の調味料用容器及びキャップ；水、米、パン、漬物等の食品用ケース及び容器；冷蔵庫用ケース等の雑貨；文具；電気・機械部品；自動車用部品等の素材として好適である。

【0071】

【実施例】以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳

しく説明する。

【0072】実施例1～27

1, 3:2, 4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール（以下「Me-DBS」と略記する。）5gをメタノール30g中で攪拌して分散させながら、第1表に記載の化合物Bをイソプロパノール20mlに所定量溶解若しくは分散させた溶液を添加した。約30分室温で攪拌後、更に第1表に記載の化合物Aを脱イオン水20mlに所定量溶解させた溶液を添加した。得られた分散溶液を加熱し、還流条件下、1時間攪拌したものを乾燥して、安定化Me-DBSを調製した。

【0073】次に、エチレン含有量3.0重量%のアイソタクチックランダムポリプロピレン樹脂（以下「r-PP」と略記する。）100重量部に対して上記で調製した第1表に記載の化合物A及び化合物Bを添加して安定化されたMe-DBS 0.2重量部（DBS類純分換算）、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン（商品名、イルガノックス1010、チバ・ガイギー社製）0.05重量部及びステアリン酸カルシウム0.05重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、240℃に設定した25mmφの一軸押出機で熔融混練してペレット化した。続いて、得られたペレットを樹脂温度240℃、金型温度40℃の条件下で射出成形し、試験片を調製した。

【0074】次に、得られた試験片を用いて、以下の方法により結晶化温度（Tc）、ヘイズ値を測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0075】結晶化温度（Tc）の測定方法

示差走査熱量計（商品名「DSC7」、PERKIN-ELMER社製）を用いて、JISK7121に準じて測定した。Tcが高い程、結晶化速度が速く、成形サイクルの短縮が可能である。

【0076】ヘイズ値の測定方法

東洋精機製作所製のヘイズメータを用いて、JISK6714、JISK6717に準じて測定した。得られた数値が小さい程、透明性に優れている。

【0077】次に、得られた試験片の臭気評価を以下の湿式法にて評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0078】湿式法による臭気評価

試験片20gと脱イオン水140gを225mlの試験瓶中に密封し、100℃の恒温槽中で3時間加熱した。冷却後一晩放置した後、その臭気の有無を判定した。尚、臭気の判定は、臭気に鋭敏なパネラー5名の官能評価にて行い、臭気の強さを下記4段階で採点し、5名の平均値を求めた。[4：臭気なし 3：僅かに臭気あり 2：臭気あり 1：強い臭気あり]

【0079】比較例1

化合物Bを添加しない以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0080】比較例2

化合物Bを添加しない以外は、実施例2と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0081】比較例3

化合物Bを添加しない以外は、実施例3と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0082】比較例4

化合物Aを添加しない以外は、実施例3と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0083】比較例5

化合物Aを添加しない以外は、実施例4と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0084】比較例6

化合物Aを添加しない以外は、実施例5と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0085】比較例7

化合物A及び化合物Bを添加しない以外は実施例1と同様に評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0086】実施例28

化合物Bの添加量を3重量部に、樹脂をアイソタクチックホモポリプロピレン樹脂（MFR=25g/10分、以下「h-PP」と略記する。）に置き換えた以外は実施例1と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0087】比較例8

化合物A及び化合物Bを添加しない以外は、実施例28と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0088】実施例29

直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（密度=0.926g/cm³、MFR=20g/10分、以下「LLDPE」と略記する。）100重量部に対して第1表に記載の化合物A及び化合物Bを添加して安定化されたMe-DBS 0.2重量部（DBS類純分換算）を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、200℃に設定した25mmφの一軸押出機で熔融混練してペレット化した。次に、得られたペレットを樹脂温度200℃、金型温度30℃の条件下で射出成形し、試験片を調製した。以下、実施例1と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0089】比較例9

化合物A及び化合物Bを添加しない以外は、実施例29と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0090】実施例30

化合物Bをグリセリンモノラウレート5重量部に、樹脂を高密度ポリエチレン樹脂（密度=0.967g/cm³、MFR=6.7g/10分、以下「HDPE」と略記する。）に置き換えた以外は実施例29と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0091】比較例10

化合物A及び化合物Bを添加しない以外は、実施例30と同様にして評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0092】

【表1】

第 1 表

実施例	樹脂	化合物A (添加量; 重量部)	化合物B (添加量; 重量部)	結晶化温度 (°C)	ヘイズ値 (%)	臭気評価
1	r-PP	L-グルタミン酸モノトリウム塩 (5)	ケリリンモノワカレート (5)	126	10	3.9
2	r-PP	ケリリンモノトリウム塩 (5)	ケリリンモノワカレート (5)	127	9	4.0
3	r-PP	L-ヒスチジントリウム塩 (5)	ケリリンモノワカレート (5)	127	9	4.0
4	r-PP	L-ヒスチジントリウム塩 (5)	トリメチルアロパノモノワカレート (5)	126	10	4.0
5	r-PP	L-ヒスチジントリウム塩 (5)	ペンタエリトリールモノワカレート (5)	127	10	4.0
6	r-PP	L-アラニントリウム塩 (5)	ポリクワリリンモノワカレート (5)	126	10	3.9
7	r-PP	β-アラニントリウム塩 (5)	水添マシ油エチレンオキサイド100部付加物 (5)	126	10	3.7
8	r-PP	ロイシントリウム塩 (8)	ペンタエリトリールモノワカレート (10)	125	11	3.3
9	r-PP	イロイシントリウム塩 (7)	ポリクワリリンモノワカレート (20)	127	10	3.5
10	r-PP	グルタミン酸トリウム塩 (7)	水添マシ油 (20)	125	12	3.0
11	r-PP	アラニントリウム塩 (10)	ケリリンモノワカレート (10)	126	11	3.1
12	r-PP	グルタミン酸トリウム塩 (10)	ジペンタエリトリールモノワカレート (10)	125	10	3.4
13	r-PP	アラニントリウム塩 (15)	ペンタエリトリールモノワカレート (15)	125	12	2.9
14	r-PP	メチルニトリウム塩 (20)	トリメチルアロパノモノワカレート (20)	126	11	3.2
15	r-PP	11-アミノデカン酸トリウム塩 (20)	ケリリンモノワカレート (10)	125	11	3.0
16	r-PP	アントラコニル酸トリウム塩 (20)	ニルフェノールエチレンオキサイド100部付加物 (20)	127	12	2.8
17	r-PP	4-アミノカプロニル酸トリウム塩 (20)	ケリリンモノワカレート100部付加物 (20)	126	12	2.9
18	r-PP	L-ヒスチジントリウム塩 (2)	ペンタエリトリールモノワカレート (5)	127	10	4.0
19	r-PP	L-ヒスチジントリウム塩 (0.5)	ペンタエリトリールモノワカレート (5)	127	9	3.8
20	r-PP	L-ヒスチジントリウム塩 (5)	ステアリン酸トリウム塩 (10)	126	11	3.9
21	r-PP	L-ヒスチジントリウム塩 (5)	ステアリン酸トリウム塩 (10)	126	11	3.7
22	r-PP	ケリリンモノトリウム塩 (5)	ステアリン酸トリウム塩 (10)	126	11	4.0
23	r-PP	ケリリンモノトリウム塩 (5)	ステアリン酸トリウム塩 (10)	127	11	3.6
24	r-PP	L-グルタミン酸モノトリウム塩 (5)	ペンタエリトリールモノワカレート (50)	125	10	3.9
25	r-PP	L-グルタミン酸モノトリウム塩 (5)	ペンタエリトリールモノワカレート (100)	125	11	3.6
26	r-PP	アロパノモノトリウム塩 (5)	ケリリンモノワカレート (5)	126	12	3.8
27	r-PP	ケリリンモノトリウム塩 (5)	ペンタエリトリールモノワカレート (5)	126	11	4.0

【0093】

* * 【表2】

第1表(続き)

	樹脂	化合物A(添加量;重量部)	化合物B(添加量;重量部)	結晶化温度(°C)	ヘイズ値(%)	臭気評価
実施例28 29 30	h-PP	レヒスジアンソトウム塩(5)	ペンタエリトリールエノサテレート(3)	133	21	4.0
	LDPE	レヒスジアンソトウム塩(5)	ケリリンモノサテレート(5)	112	29	4.0
	HDPE	レヒスジアンソトウム塩(5)	ケリリンモノサテレート(5)	119	—	4.0
比較例 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	h-PP	レ-グルタミド酸モノトウム塩(5)	—	126	11	2.3
	h-PP	グルタリトウム塩(5)	—	127	10	2.7
	h-PP	レヒスジアンソトウム塩(5)	—	127	10	2.7
	h-PP	—	ケリリンモノサテレート(5)	127	9	1.0
	h-PP	—	トリメチルペンタエリトリールエノサテレート(5)	127	10	1.2
	h-PP	—	ペンタエリトリールエノサテレート(5)	127	10	1.5
	h-PP	—	—	127	10	1.0
	h-PP	—	—	133	20	1.0
	LDPE	—	—	112	29	1.0
	HDPE	—	—	119	—	1.0

【0094】実施例31～36

DBS類として、1, 3:2, 4-ジ(3, 4-ジメチルペンジリデン)ソルビトール(以下「3, 4-DMBS」と略記する。)5gを使用し、第2表に記載の化合物A及び化合物Bを添加した以外は、実施例1と同様に試料調製、試験片調製、評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0095】実施例37～38

化合物Bを第2表に記載の化合物に、樹脂を実施例28のh-PPに置き換えた以外は実施例31と同様に評価*50

*を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0096】実施例39

DBS類として、3, 4-DMBSを5g使用した以外は実施例29と同様に評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0097】実施例40

DBS類として、3, 4-DMBSを5g使用した以外は実施例30と同様に評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0098】比較例11

23

化合物Bを添加しない以外は、実施例31と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0099】比較例12

化合物Bを添加しない以外は、実施例32と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0100】比較例13

化合物Bを添加しない以外は、実施例33と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0101】比較例14

化合物Aを添加しない以外は、実施例33と同様にして 10 評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0102】比較例15

化合物Aを添加しない以外は、実施例34と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0103】比較例16

化合物Aを添加しない以外は、実施例35と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0104】比較例17

化合物Aを添加しない以外は、実施例36と同様にして 20 評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0105】比較例18

24

化合物Aを添加しない以外は、実施例37と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0106】比較例19

化合物A及び化合物Bを添加しない以外は、実施例31と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0107】比較例20

化合物A及び化合物Bを添加しない以外は、実施例37と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0108】比較例21

化合物A及び化合物Bを添加しない以外は、実施例39と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0109】比較例22

化合物A及び化合物Bを添加しない以外は、実施例40と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0110】

【表3】

第2表

	樹脂	化合物A (添加量; 重量部)	化合物B (添加量; 重量部)	結晶化温度 (°C)	ヘイズ値 (%)	臭気評価
実施例	31	r-PP	レ-グルタミン酸モノナトリウム塩 (5)	126	11	4.0
	32	r-PP	グリシンナトリウム塩 (5)	127	10	4.0
	33	r-PP	l-セバチンナトリウム塩 (5)	127	10	4.0
	34	r-PP	l-セバチンナトリウム塩 (5)	126	10	4.0
	35	r-PP	l-セバチンナトリウム塩 (5)	127	10	4.0
	36	r-PP	グリシンナトリウム塩 (5)	125	11	4.0
	37	h-PP	レ-グルタミン酸モノナトリウム塩 (5)	130	24	4.0
	38	h-PP	レ-グルタミン酸モノナトリウム塩 (5)	131	24	4.0
	39	LLDPE	l-セバチンナトリウム塩 (5)	112	31	4.0
	40	HDPE	l-セバチンナトリウム塩 (5)	117	-	4.0
比較例	11	r-PP	レ-グルタミン酸モノナトリウム塩 (5)	127	11	3.0
	12	r-PP	グリシンナトリウム塩 (5)	127	10	3.0
	13	r-PP	l-セバチンナトリウム塩 (5)	126	11	3.2
	14	r-PP	-	127	10	2.5
	15	r-PP	-	127	10	2.5
	16	r-PP	-	127	10	2.5
	17	r-PP	-	126	10	2.5
	18	r-PP	-	127	9	2.5
	19	r-PP	-	127	10	2.5
	20	h-PP	-	131	24	2.5
比較例	21	LLDPE	-	112	31	2.5
	22	HDPE	-	117	-	2.5

【0111】実施例41

DBS類として、1, 3:2, 4-ジベンジリデンソルビトール5gを使用した以外は、実施例1と同様に試料調製、試験片調製、評価を行った。臭気評価は4.0であり、その試験片のヘイズ値は22%、結晶化温度120℃であった。

【0112】比較例23

レ-グルタミン酸モノナトリウム塩 (化合物A) を使用しない以外は、実施例41と同様な評価を行ったところ、臭気評価は2.0であり、その試験片のヘイズ値は*50

*21%、結晶化温度120℃であった。

【0113】比較例24

グリセリンモノラウレート (化合物B) を使用しない以外は、実施例41と同様な評価を行ったところ、臭気評価は3.0であり、その試験片のヘイズ値は22%、結晶化温度120℃であった。

【0114】比較例25

レ-グルタミン酸モノナトリウム塩 (化合物A) 及びグリセリンモノラウレート (化合物B) を使用しない以外は、実施例41と同様な評価を行ったところ、臭気評価

27

は2.0であり、その試験片のヘイズ値は21%、結晶化温度120℃であった。

【0115】実施例42

DBS類として、1,3:2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール5gを使用した以外は、実施例1と同様に試料調製、試験片調製、評価を行った。その結果、臭気評価は4.0であり、その試験片のヘイズ値は19%、結晶化温度124℃であった。

【0116】比較例26

10 レーグルタミン酸モノナトリウム塩(化合物A)を使用しない以外は、実施例42と同様な評価を行ったところ、臭気評価は2.0であり、その試験片のヘイズ値は19%、結晶化温度124℃であった。

【0117】比較例27

グリセリンモノラウレート(化合物B)を使用しない以外は、実施例42と同様な評価を行ったところ、臭気評価は3.0であり、その試験片のヘイズ値は20%、結晶化温度125℃であった。

【0118】比較例28

20 レーグルタミン酸モノナトリウム塩(化合物A)及びグリセリンモノラウレート(化合物B)を使用しない以外は、実施例42と同様な評価を行ったところ、臭気評価は2.0であり、その試験片のヘイズ値は19%、結晶化温度124℃であった。

【0119】実施例43

DBS類として、1,3:2,4-ジベンジリデンソルビトール(イ)、1,3:2,4-ビス(2,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール(ロ)並びに[1,3-ベンジリデン-2,4-(2,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール及び1,3-(2,4-ジメチルベンジリデン)-2,4-ベンジリデンソルビトール]
(ハ)からなる混合物(ハ/イ+ロ+ハ=60重量%)

28

を5g使用した以外は、実施例1と同様に試料調製、試験片調製、評価を行った。臭気評価は4.0であり、その試験片のヘイズ値は15%、結晶化温度126℃であった。

【0120】比較例29

レーグルタミン酸モノナトリウム塩(化合物A)を使用しない以外は、実施例42と同様な評価を行ったところ、臭気評価は2.0であり、その試験片のヘイズ値は15%、結晶化温度126℃であった。

【0121】比較例30

グリセリンモノラウレート(化合物B)を使用しない以外は、実施例42と同様な評価を行ったところ、臭気評価は3.0であり、その試験片のヘイズ値は14%、結晶化温度126℃であった。

【0122】比較例31

レーグルタミン酸モノナトリウム塩(化合物A)及びグリセリンモノラウレート(化合物B)を使用しない以外は、実施例42と同様な評価を行ったところ、臭気評価は2.0であり、その試験片のヘイズ値は15%、結晶化温度126℃であった。

【0123】

【発明の効果】本発明に係る化合物A及び化合物Bを同時に添加することにより、DBS類の熱安定性が著しく向上し、加熱時のアルデヒド類の発生や不均化による純度低下が極めて少なくなり、核剤等の樹脂添加剤として用いた場合における熱成形加工時の臭気の発生並びに最終成形品中の臭気が抑制され、かつ透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物が得られる。更に本発明の安定化されたDBS類を用いることにより、昇華等も抑制され、成形時のロールや金型等の汚れも著しく改善される。尚、化合物Bを配合することは、当該樹脂の帯電防止性の改善にも寄与することである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C08K 5/20

C08L 23/00

識別記号

KEW

庁内整理番号

FI

C08K 5/20

C08L 23/00

技術表示箇所

KEW

(72)発明者 吉村 雅史

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化学株式会社内

(72)発明者 藤谷 貫剛

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化学株式会社内